

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-122739

(43)Date of publication of application : 20.09.1980

(51)Int.CI.

C07C 69/025
A01N 37/02

(21)Application number : 54-030693

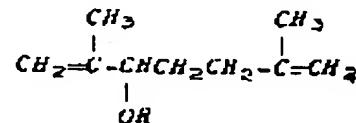
(71)Applicant : OTSUKA PHARMACEUT CO LTD

(22)Date of filing : 15.03.1979

(72)Inventor : UCHIDA MINORU
NEGISHI TSUTOMU
ASANO MASASHI
NAKAGAWA KAZUYUKI(54) 2,6-DIMETHYL-1,6-HEPTADIENE DERIVATIVE AND SEXUAL ATTRACTANT
COMPRISING IT AS ACTIVE INGREDIENT

(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A 2,6-dimethyl-1,6-heptadiene derivative shown by the formula (R is lower alkanoyl).
 EXAMPLE: 2,6-Dimethyl-3-acetoxy-1,6-heptadiene.
 USE: A sexual attractant for *Pseudococcus adonidum* Linne, etc. Having a sexual pheromone activity on an insect belonging to the genus of *Pseudococcidae*, available for catching and destruction of the above-mentioned noxious insect, effective in controlling their propagation through extermination, and usable for the study of growth condition of *Pseudococcus adonidum* Linne, etc., for example, generation period, its amount, etc.



PROCESS: 2-Methyl-2-heptene-6-one is reacted with methylenetriphenylphosphorane to give 2,6-dimethyl-1,6-heptadiene, which is oxidized to yield 2,6-dimethyl-2,3-epoxy-6-heptene. This compound undergoes ring opening to prepare 2,6-dimethyl-1,6-heptadiene-3-ol, which is acetylated with acetic anhydride to give the desired compound shown by the formula.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

[of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)
 ⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
 昭55-122739

⑫ Int. Cl.³
 C 07 C 69/025
 A 01 N 37/02

識別記号

厅内整理番号
 6556-4H
 6526-4H

⑬ 公開 昭和55年(1980)9月20日
 発明の数 2
 審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 2,6-ジメチル-1,6-ヘプタジエン誘導体及び該誘導体を有効成分として含有する性誘引剤

⑮ 特願 昭54-30693
 ⑯ 出願 昭54(1979)3月15日
 ⑰ 発明者 内多稔
 小松島市大林町字本村11番地
 ⑱ 発明者 根岸務
 徳島市川内町榎瀬474-3番地

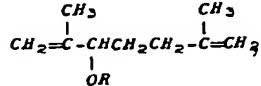
⑲ 発明者 浅野昌司
 徳島県板野郡北島町北村字西久保68番地の6

⑳ 発明者 中川量之
 徳島市川内町大松774番地の1
 ㉑ 出願人 大塚製薬株式会社
 東京都千代田区神田司町2丁目
 9番地
 ㉒ 代理人 弁理士 三枝英二 外1名

明細書
 発明の名称 2,6-ジメチル-1,6-ヘプタジエン誘導体及び該誘導体を有効成分として含有する性誘引剤

特許請求の範囲

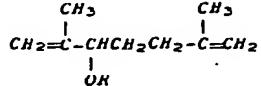
① 一般式



(式中Rは低級アルカノイル基を示す。)

で表わされる2,6-ジメチル-1,6-ヘプタジエン誘導体。

② 一般式



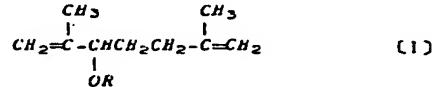
(式中Rは低級アルカノイル基を示す。)

で表わされる2,6-ジメチル-1,6-ヘプタジエン誘導体を有効成分として含有する性誘引剤。

発明の詳細な説明

本発明は2,6-ジメチル-1,6-ヘプタジエン誘導体及び該誘導体を有効成分として含有する性誘引剤に関する。

本発明の2,6-ジメチル-1,6-ヘプタジエン誘導体は文献未載の新規化合物であつて、一般式



(式中Rは低級アルカノイル基を示す。)で表わされる。

本発明の化合物はコナカイガラムシ科(*Pseudococcidae*)に対する昆虫の性フェロモン活性乃至性フェロモン模活性を有し、これらコ

ナカイガラムシ類の性誘引剤として有用なものである。しかしして上記コナカイガラムシ科に属する昆虫としては例えばナガオコナカイガラムシ (*Pseudococcus adonidum* Linn.)、ミカンコナカイガラムシ (*Pseudococcus citri* Riss.)、ミカシヒメコナカイガラムシ (*Pseudococcus citriculus* Green)、クワコナカイガラムシ (*Pseudococcus comstocki* Kuwana)、フジコナカイガラムシ (*Pseudococcus braunhiae* Kuwana)、セスジコナカイガラムシ (*Pseudococcus pilicola* Saito) などが知られており、これらはラン、シダ、シユロ、ヤシ、カスマル、樹木、クロトン、クワ、ナシ、リンゴ、ミザクラ、桜、イチイ、クミ、アンズ、桃、イチジク、梅、柿、ブドウ、柑橘類などの樹皮に寄生する害虫である。本発明の

-3-

す化合物を挙げることができる。

- 2,6-ジメチル-3-アセトキシ-1,6-ヘプタジエン
- 2,6-ジメチル-3-プロピオニルオキシ-1,6-ヘプタジエン

本発明の化合物は種々の方法により製造されるが、その好ましい例を挙げれば下記反応行程式-1に示す如くして製造される。即ち本発明の化合物は、2-メチル-2-ヘプテン-6-オン^{〔II〕}とメチレントリフェニルホスホラン^{〔III〕}とを反応させ、次いで得られる2,6-ジメチル-1,6-ヘプタジエン^{〔IV〕}を酸化し、次に得られる2,6-ジメチル-2,3-エボキシ-6-ヘプテン^{〔V〕}を縮環させ、更に得られる2,6-ジメチル-1,6-ヘプタジエン-3-オール^{〔VI〕}をアルカノイル化することにより製造される。

-5-

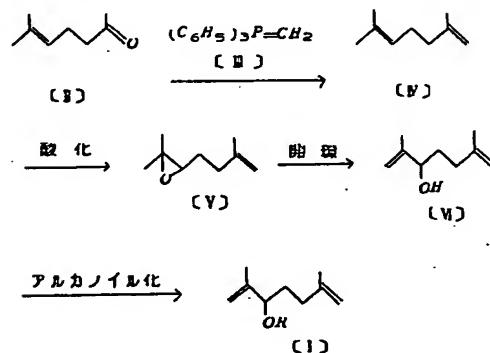
特開昭55-122739(2)
化合物は、これらの樹皮に寄生するコナカイガラムシ類の雄成虫を誘引する作用を有する。従つてこれを性誘引剤として用いた際には、これら害虫の捕獲・駆除に、また駆除による繁殖抑制剤に有効なものとなり、更にコナカイガラムシ類の発生時期、発生量等の生育状況調査にも利用できる。本発明化合物はなかでもクワコナカイガラムシに對して強力な性誘引作用を示し、該害虫の防除に特に有用である。

上記一般式^{〔I〕}に於て、^{〔R〕}で示される低級アルカノイル基としては炭素数1~4の直鎖もしくは分枝状のアルカノイル基を挙げることができ、具体的にはホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル基等を例示できる。

本発明化合物のうち代表的なものとして次に示

-4-

反応行程式-1



〔上式に於て^{〔R〕}は前記に同じ。〕

化合物^{〔II〕}及び化合物^{〔III〕}は公知の化合物である。化合物^{〔II〕}は例えばトリフェニルメチルホスホニウムプロミドに2-ブチルリチウム、メチルスルフィニルカルボニオン等の強塩基を作用させることにより容易に製造される。

-238-

-6-

化合物〔II〕と化合物〔III〕との反応に於て、両者の使用割合としては前者に対して後者を等モル～過剰量、好ましくは等モル～2倍モル量とするのがよい。該反応は不活性溶媒中-30℃～室温(好ましくは0～10℃)にて有利に進行する。不活性溶媒としては例えばヘキサン、石油エーテル等の飽和炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、モノクライム等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルリン酸トリアミド等を挙げることができる。これらのうちでジエチルエーテル、テトラヒドロフラン及びジメチルスルホキシドが好ましい。該反応の反応時間は一般に0.5～5時間である。

化合物〔IV〕の酸化は、化合物〔IV〕に過酸化物を反応させることにより行なわれる。過酸化物とし

-7-

ン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド等を挙げることができる。これらのうちでジクロルメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類が好ましい。該反応の反応時間は一般に0.5～6時間程度である。

化合物〔V〕の脱環反応はガラス粉末の存在下無溶媒または不活性溶媒中100～250℃(好ましくは150～180℃)にて有利に進行する。ガラス粉末の量としては通常化合物〔V〕に対して $1/10$ 量～等量、好ましくは4%～6%量とするのがよい。用いられる不活性溶媒としてはベンゼン、トルエン、チシレン等の芳香族炭化水素類、モノクライム、ジクライム等のエーテル類等を例示でき

-9-

持開昭55-122739 (3)
ては通常の無機もしくは有機の過酸化物を広く使用でき、具体的には過安息香酸、マークロル過安息香酸等の過安息香酸類、過チ酸、過酢酸、過ブロピオニ酸等の過低級脂肪酸類、過酸化水素等を例示し得る。これらの中では過安息香酸、マークロル過安息香酸等の過安息香酸類が好ましい。斯かる過酸化物の使用量としては化合物〔V〕に対して通常等モル～過剰量、好ましくは等モル～1.5倍モル量とするのがよい。該反応は不活性溶媒中-30℃～室温(好ましくは0～5℃)にて有利に進行する。不活性溶媒としては例えば水、ジクロルメタン、クロロホルム、1,2-ジクロルエタン等のハロゲン化炭化水素類、ベキサン、シクロヘキサン、石油エーテル等の飽和炭化水素類、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフ

-8-

る。該反応の反応時間は一般に0.5～5時間程度である。

化合物〔VI〕のアルカノイル化は無溶媒または不活性溶媒中0～100℃(好ましくは室温)にて有利に進行する。アルカノイル化剤としては無水酢酸、無水ブロピオニ酸等の無水低級アルカン酸、アセチルクロリド、ブチリルクロリド等の低級アルカン酸ハライド等を例示でき、これらを通常化合物〔VI〕に対して等モル～過剰量、好ましくは3～10倍モル量用いるのがよい。不活性溶媒としてはヘキサン、石油エーテル等の飽和炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、チ酸、酢酸等の低級脂肪酸類、ビリジン、トリエチルアミン等のアミン類を例示できる。該反応の反応時間は一般に1～5時間程度である。

-10-

斯くして得られる本発明の化合物は慣用の単離手段、例えば溶媒抽出、蒸留、ガスクロマトグラフィー等により容易に単離、精製される。

本発明化合物は、これを性誘引剤として用いるに当つては、例えばその1種単独又は2種以上をベンタン、ヘキサン、ジエチルエーテル、アセトニ、塩化メチレンなどの適当な有機溶媒に溶解して、ゴムキャップ、毛細管、プラスチックス製カプセルなどに封入するか又は、活性炭、シリカゲルなどの不活性粉末又は粒状体に担持吸着させて利用される。性誘引剤としての本発明化合物の使用量及び使用方法は制限はないが、通常上記の如くして調製される性誘引剤中に本発明化合物を0.1～10%好ましくは0.5～1.5%含有させ、これを例えば粘着物質を塗布したトラップ内に貯

-11-

分の1の量)を含浸させた直径8cmのペーパーデイスクを、粘着物質(タックトラップ)を塗布したスライドグラス(7.6×2.6cm)の中心にのせたものを、蛍光灯の直下を避けて雄が自由に飛翔している細(高さ約150cm)の上に設置する。斯くしてスライドグラスによる雄成虫の誘引捕獲数を点灯後20分間につき計数した結果を下記第1表に示す。尚対照として、2.6-ジメチル-3-アセトキシ-1.6-ヘブタジエン(本発明化合物)の代りにヘキサンを含浸させたペーパーデイスクを使用した。

第1表

供試化合物	捕獲虫数(匹)
本発明化合物	139
対照	0

-13-

特開昭55-122739(4)
置し、果樹園内に2～3樹毎に1個設置すればよい。これによりコナカイガラムシの雄成虫は本発明化合物に誘引され粘着物質を塗布されたトラップに捕獲される。

<性誘引作用試験>

雄クワコナカイガラムシを25±2℃、9時間照明(8時点灯、17時消灯)条件下、カボチャ果実を用いて飼育する。(飼育成虫は午前8時～10時の間に点灯する時には、これが刺激となつて一斉に飛翔活動を起す。)

上記で飼育した成虫を、隔壁した室に放ち、該室にある2基の蛍光灯(40W)を午前8時に点灯し、その後に2.6-ジメチル-3-アセトキシ-1.6-ヘブタジエン0.01% (この化合物1%をヘキサン1mlに溶解して得られる溶液の100

-12-

以下に本発明化合物を合成するための原料の製造例を参考例として、本発明化合物の製造例を実施例として掲げ、さらに製剤例を掲げる。

参考例1

50%油性水素化ナトリウム2.9gに乾燥ジメチルスルホキシド50mlを加えて、窒素気流下70～80℃で水素の発生が止むまで加熱してメチルスルフィニルカルボアニオン溶液を調製する。これに氷冷旋昇下メチルトリフェニルホスホニウムプロミド2.14gの乾燥ジメチルスルホキシド50ml溶液を滴下し、室温で1時間搅拌する。乾燥テトラヒドロフラン50mlを加えた後氷冷旋昇下2.6-ジメチル-2-ヘプテン-6-オン6.3gの乾燥テトラヒドロフラン50ml溶液を滴下する。氷冷下1時間、さらに室温で3時間搅拌する。

-240-

-14-

BEST AVAILABLE COPY

反応混合物を氷水にあけてエーテルで抽出する。エーテル抽出液は水及び飽和食塩水で洗浄して硫酸マグネシウムで乾燥する。常圧でエーテルを留去後残渣を蒸留して2,6-ジメチル-2,6-ヘプタジエン3.5gを得る。

無色油状、沸点：90～100°C

参考例2

2,6-ジメチル-2,6-ヘプタジエン2gを乾燥ジクロルメタン15mlに溶解し、0～5°Cに冷却する。これに搅拌下マーカロル過安息香酸3.4gの乾燥ジクロルメタン40ml溶液を滴下し、氷冷下1時間搅拌する。反応液をジクロルメタンで希釈する。希炭酸ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥する。ジクロルメタンを留去後残渣を蒸留して2,6-ジメチル(19:1)で溶出して2,6-ジメチル-1,6-ヘプタジエン-3-オール0.3gを得る。

-15-

無色油状、沸点：90～100°C

NMRスペクトル

δ (ppm) (60MHz) 1.68 (6H,br.s)
1.2～2.8 (4H, m)
3.80 (1H, t, J=3Hz)
4.46 (2H,br.s)
4.56 (1H, d, J=1Hz)
4.66 (1H, d, J=1Hz)

実施例

2,6-ジメチル-1,6-ヘプタジエン-3-オール0.3gを乾燥ビリジン1mlに溶解する。これに無水酢酸1mlを加えて室温で一晩放置する。反応液を氷水にあけてエーテルで抽出する。エーテル溶液は希塩酸、飽和食塩水及び飽和食塩水で洗

-17-

特開昭55-122739(5)
メチル-2,3-エボキシ-6-ヘプテン1.7gを得る。

無色油状、沸点：110～120°C

NMRスペクトル

δ (ppm) (60MHz) 1.22 (6H,br.s)
1.72 (3H,br.s)
1.40～2.60 (5H, m)
4.55 (2H,br.s)

参考例3

2,6-ジメチル-2,3-エボキシ-6-ヘプテン0.8gにガラス粉末0.3gを加える。窒素気流下170～180°Cで1.5時間加熱する。ガラス粉末を留去後カラムクロマトグラフィー(*Kieselgel* 60、70～230メッシュ、メルク社製、15g)で精製する。エーテルを留去して2,6-ジメチル-3-アセトキシ-1,6-ヘプタジエン0.3gを得る。

-16-

無色油状、硫酸マグネシウムで乾燥する。エーテルを留去して2,6-ジメチル-3-アセトキシ-1,6-ヘプタジエン0.3gを得る。

NMRスペクトル

δ (ppm) (60MHz) 1.70 (6H,br.s)
1.95 (3H, s)
1.20～2.50 (4H, m)
4.50 (2H,br.s)
4.70 (2H,br.s)
4.90 (1H, t, J=5Hz)

実施例

2,6-ジメチル-3-アセトキシ-1,6-ヘプタジエン0.5gを、エーテル0.25mlに溶解し、これをゴムキャップに充填し、25°Cで3時間放

-18-

-241-

留してヘキサンを除去したのち絞をして性誘引剤
を製造する。

特開昭55-122739(6)

(以上)

代理人 弁理士 三枝英二

-19-

-242-

BEST AVAILABLE COPY